

# 전자소재로서의 나노섬유

정운룡

## 1. 서론

지난 10여 년 동안 1차원의 나노구조체를 만드는 여러 가지 방법들이 개발되었다. 대량생산과 저가공정이라는 산업적인 요구를 만족하면서 현재 산업화에 가장 근접해 있는 1차원 나노구조체는 탄소나노튜브와 전기방사된 나노섬유로 뽑을 수 있겠다. 최근 전기방사에 관련된 논문 수가 크게 증가하고 있는데, 제조가능한 물질의 다양성과 넓은 응용범위의 관점에서 볼 때, 그러한 높은 관심은 당연한 것으로 보인다. 특히, 한국은 전기방사에 대한 관심이 유독 많은 국가에 속한다. 따라서, 국내 관련 연구진들에 의해서 바이오 분야뿐 아니라 전자소재, 표면제어 및 센서 등 다양한 분야로의 적용이 활발히 연구되고 있다. 그동안, 여러 학술지에서 전기방사의 원리와 개념에 대한 소개가 있었기 때문에, 국내 연구진들에 의해서 진행되고 있는 나노섬유에 대한 연구를 전자재료의 분야에 한정지어, 특히 전자소재와 가스센서에 국한해서 최근의 업적을 위주로 소개하고자 한다.

## 2. 나노섬유 기반 고분자 트랜지스터

전기방사는 작은 노즐에서 나오는 높은 점도의 고분자 용액을 전기장으로 연신시키는 과정이라 할 수 있다. 연신된 용액은 rayleigh instability에 의해 작은 입자로 분리되고자 하나, 용매가 빠르게 증발하거나 고분자의 결정화가 급속히 진행되어 고상화가 일찍 일어나면 연신된 형태가 유지되어 나노섬유가 얻어질 수 있다. 그런데, 만일 고분자의 결정화가 너무 빠르면 노즐 끝에서 taylor cone을 형성하는 단계에서 이미 고상화가 이루어져 노즐을 막아버리므로, 전기방사가 힘들어진다. 이러한 이유 때문에, 결정화도가 아주 높은 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)와 같은 반도체성 물질은 전기방사가 불가능한 것으로 인식되어왔다. 최근 국내 연구진에 의해 P3HT 고분자 반도체를 전기방사를 통해 안정적으로 제조하는 방법이 제시되었다.<sup>1</sup> 연구진의 방법은 coaxial 형태의 노즐을 사용하여 바깥 노즐에 추가적인 용매를 공급해줌으로써 taylor cone P3HT의 결정화가 발생하는 것을 막은 것이었다. 이를 위한 방법으로 인접 노즐에 P3HT solution을 넣고 바깥쪽 노즐에 클로로폼을 느린 속도로 흘려주면 P3HT의 결정화 속도를 늦출 수 있어 보다 효과적으로 피이버를 뽑을 수 있었다. 또 다른 방법으로는 다른 종류

의 고분자를 섞어서 P3HT와 상분리되는 단계를 거치게 함으로써, P3HT의 결정화 속도를 낮추는 것이었다. 이를 위해서 poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL)을 공동 용액을 만들어 전기방사를 함으로써 장기간 P3HT 나노섬유의 생산이 가능한 연속공정을 개발하였다. **그림 1**은 PCL이 첨가된 혼합 용액을 전기방사하여 제조된 균일한 피이버의 모습을 보여준다. 80%의 P3HT가 포함된 용액을 이용한 피이버(A)의 굵기는 약 500 nm이었으나 P3HT의 상대량이 50%로 낮추어진 혼합용액의 피이버(B)는 그 굵기가 약 150 nm로 감소되었다.

이렇게 제조된 나노섬유는 전극 위에 바로 전기방사를 하여 쉽게 FET (field effect transistor) 소자를 제조할 수 있었다. SiO<sub>2</sub> dielectric 층에 bottom gate 구조를 활용하여, 순수 P3HT 피이버의 경우 실제 0.017 cm<sup>2</sup>/Vs의 field effect mobility를 갖는 것으로 확인되었다. **그림 1**에서 처럼 PCL이 첨가된 경우에는 특성이 감소되어 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/Vs의 홀이동도 값을 보여주었다. 특이한 점은 50 wt%의 많은 PCL불순물이 섞인 경우에도 FET의 특성을 가질 수 있다는 것이었다. 비록 특성이 뛰어나지는 않으나, 비전도성을 가진 폴리머가 매트릭스로 섞여 있어도 FET특성이 나타난다는 점은 매우 흥미롭다. 이러한 특성은 PCL을 90%까지 섞을 경우에도 P3HT가 수십 나노미터의 다발형태로 존재하는 것으로 보아, 전기방사되는 동안 강력한 상분리와 전기적인 연신력의 도움으로 연속상을 형성할 수 있기 때문이라 판단된다.

동일 그룹에서는 전기방사된 P3HT 나노섬유에 이온젤 유전층을 사용하여 고성능의 유기 트랜지스터가 제작가능함을 보여주었다.<sup>2</sup> 이 연구의 특징은 이온젤 유전층에 대한 연구를 많이 진행하였던 Frisbie 그룹에서 블록공중합체와 같은 물리적인 젤을 사용한 것과는 달리, UV 경화가 가능한 화학적인 젤을 이용하여 쉽게 패터닝이 가능할 수 있게 하



정운룡

1998.2 POSTECH 화학공학과(학사)  
 2000 POSTECH 화학공학과(석사)  
 2003.8 POSTECH 화학공학과(박사)  
 2003~ Dept. of Chemistry, University of  
 2005 Washington, Seattle, USA(Post-Doc.)  
 2006~ 연세대학교 신소재공학과 조교수, 부교수  
 현재

### Nanofibers for Electronic Applications

연세대학교 신소재공학과(Unyong Jeong, Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Soodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea) e-mail: ujeong@yonsei.ac.kr

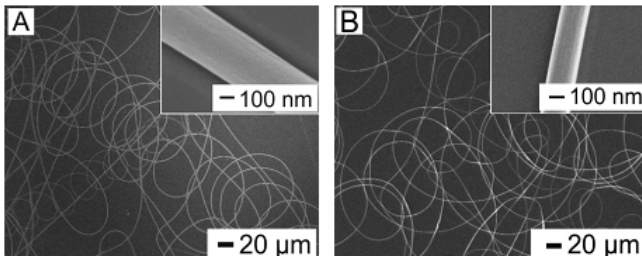


그림 1. P3HT/PCL 혼합 나노섬유 (A) P3HT:PCL(80:20, w/w) and (B) P3HT:PCL(50:50, w/w).

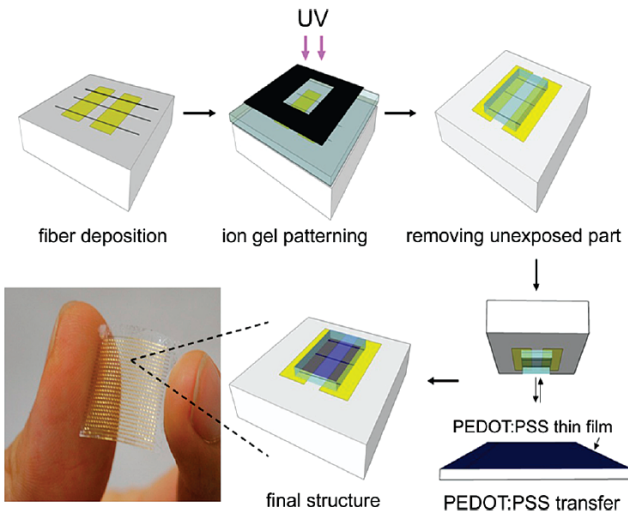


그림 2. 이온젤 유전층을 갖는 P3HT 나노섬유 트랜지스터의 제조과정.<sup>2</sup>

었다는 것이다(그림 2). 제조과정은 P3HT 나노섬유를 source-drain 전극에 전기방사한 후, 이온 분자와 광패턴용 분자로 이루어진 혼합물 층을 깔고, 마스크를 통해 UV 경화를 시킴으로써, 수초 내에 이온 분자로 이루어진 유전층 기반의 트랜지스터를 제조하였다. 이러한 방법은 연속공정으로 대면적 소자 제조에 쉽게 적용시킬 수 있다. 이렇게 제작된 트랜지스터는 1 V 정도에서 동작하며, 홀이동도가  $\sim 3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  이므로, on/off 비율 또한  $10^5$ 로 뛰어난 성능을 보여주었다(그림 3).

이온젤 유전층의 이용은 P3HT 나노섬유기반 소자와 다른 재료간의 소자를 쉽게 연결시켜 주는 고리역할을 해줄 수도 있다. 그러한 연구의 시작으로, ZnO 나노와이어의 물리적인 네트워크 구조에 이온젤 유전층을 이용하여 소자를 구성하면, ZnO와 금 전극간에 오믹접촉이 형성되어 소자의 구동에 적합한 형태가 될 수 있다. 이러한 특성을 활용하면, ZnO를 이용한 n-type 트랜지스터와 P3HT를 이용한 p-type 트랜지스터를 한 번의 공정으로 쉽게 병렬연결할 수 있기 때문에, 간단히 논리소자의 제작이 가능하다. 한 예로써, 낮은 구동 전압에서 12의 gain을 갖는 단일 전극기반의 p-n 인버터의 제작이 가능함을 보여주었다(그림 4).<sup>3</sup>

현재 P3HT와 같은 고분자 반도체 나노섬유를 이용한 전자소자의 개발은 이제 막 연구가 시작된 영역으로, 그 응용 가능성에 있어서 많은 장점을 지닌 접근법이라 할 수 있다. 예를 들어, 나노섬유는 전극의 배열을 통해 패터닝을 시킬 수 있으며, 섬유의 특성상 휘거나 구부렸을 때 박막에 비해서 구조적인 손상이 훨씬 덜하므로, 쉽게 foldable 고분자 트랜지스터의 제조가 가능할 수 있다. 또한, 나노섬유의 특성상 휘어진 형태로 전극에 놓이기 때문에, 만일 나노섬유를 연신 가능한 천에 받

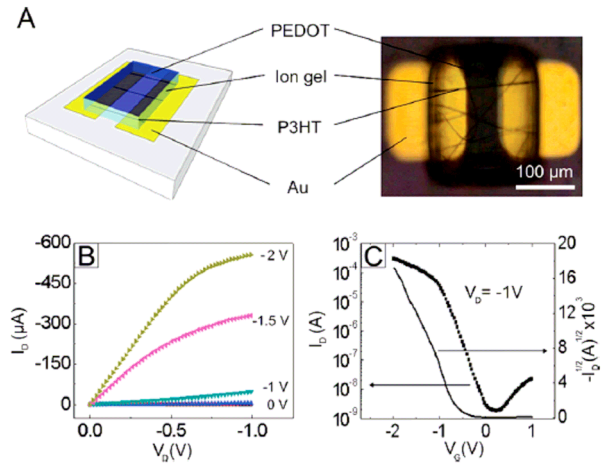


그림 3. 이온젤 유전층을 갖는 P3HT 나노섬유 트랜지스터의 소자특성.<sup>2</sup>

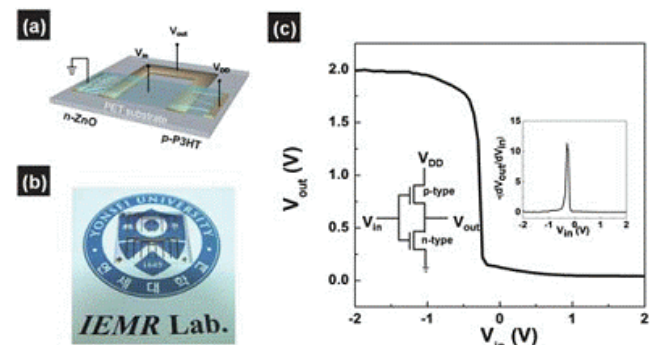


그림 4. n-type ZnO와 p-type P3HT 나노섬유기반 단일 전극 인버터.<sup>3</sup>

아서 소자를 만들 경우 stretchable 트랜지스터의 제조까지 가능할 수 있다. 그리고, 최근에는 근접전기방사 기법이 개발되고 있어, 전기방사된 나노섬유를 원하는 위치와 형태로 기판 위에 쓸 수가 있어 전기방사된 나노섬유기반 전자소자의 새로운 가능성을 제시하고 있다.

### 3. 나노섬유기반 가스센서

건강에 대한 관심이 커지고, 배출가스에 대한 각종 규제가 심해지면서 안정적이고 선택적인 고성능의 가스센서 개발이 많은 주목을 받고 있다. 현재 상용화된 가스센서는 일본의 Taguchi가  $\text{SnO}_2$ 를 이용한 가스센서에 대한 특허를 내고 세계 최초로 상업적 소자로 대량생산을 실현함으로써 시작되었다고 볼 수 있다. 이 센서는 소형 히터 위에 감지물질층을 도포하여 구형의 감지물질 비드를 형성함으로써 저항의 변화를 관찰하는 것으로, 접촉연소식과 반도체식 가스센서로 나눌 수 있다. 그 이후 감지물질의 연구와 응용분야의 다양한 연구를 통해 가스센서의 성능의 향상은 가져왔지만, 접촉연소식과 반도체식 가스센서의 경우 40여 년이 지난 현재까지도 이러한 비드타입의 가스센서가 대량생산을 주도하고 있다. 이것은 감도성능, 소비전력과 양산성의 한계라는 단점이 있지만 그보다 안정성과 신뢰성 측면에서 우월성을 갖고 있기 때문이다.

벌크형 비드타입에서 벗어난 상용화된 가스센서의 대표적인 형태는 후막(thick film)형 반도체산화물 가스센서인데, 감지막은 일반적으로 산화주석( $\text{SnO}_2$ ) 소재를 사용하여 후막을 형성한다. 스크린프린트 법은

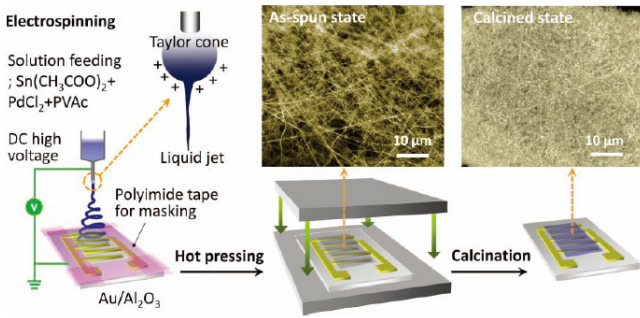


그림 5. 전기방사된 고분자/SnO<sub>2</sub> 전구체 나노섬유로부터 SnO<sub>2</sub> 센서를 제조하는 과정.<sup>7</sup>

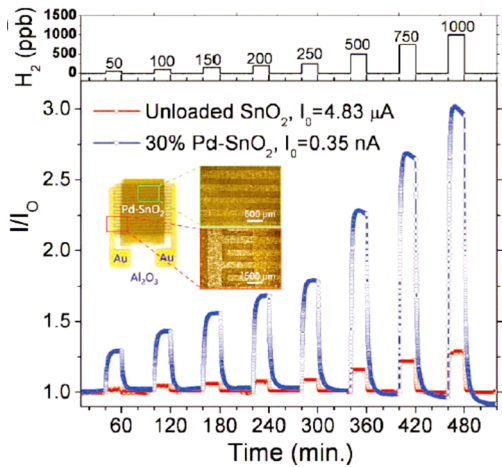


그림 6. SnO<sub>2</sub> 나노섬유를 이용한 수소 센싱.<sup>7</sup>

비교적 균일한 특성의 전극과 감지물질의 마운팅이 가능하기 때문에 상용화 기술의 접근이 비교적 용이하다. 가스와의 반응원리는 대기중에서 산소와 수분이 SnO<sub>2</sub> 표면에 흡착된 상태에서 CO와 H<sub>2</sub>와 같은 환원성 가스를 만나면 저항이 감소하게 되고, NO<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub>와 같은 산화성 가스를 만나면 저항이 증가하는데 기초한다. 이러한, 후막형태는 제조 과정에서 수많은 그래인을 포함하게 되므로, 자연스럽게 전자의 그래인 간에 에너지 barrier가 많이 형성되어 센서의 입장에서는 높은 감도를 이끌어 낼 수 있는 구조라 할 수 있다.<sup>4</sup> 그러나 애석하게도 노출된 표면적이 크지 않기 때문에 가스의 흡착이 제한되어 가스에 대한 감도면에서 한계가 있었다. 이러한 문제에 힌트를 얻어, 최근 10여년간 나노선을 이용한 가스센서의 제조에 많은 연구가 진행되었다. 나노선의 활용은 가스 흡착을 위한 유효 표면적을 넓혀주고 1차원의 구조체이므로 전자의 이동이 빨라서 감도를 ppb 수준까지 끌어올리는데 성공하였다.<sup>5</sup> 그러나, 나노선의 경우 대량의 합성이 사실상 불가능하고, 제조된 나노선의 특성이 동일하게 유지되기가 힘들어 실용화로 가기에는 무리가 있다고 할 수 있다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 좋은 대안으로 최근 전기방사를 통해 제조된 세라믹 나노선을 이용한 가스센서가 주목받고 있다.<sup>6-8</sup> 나노섬유는 열처리 과정에서 수없이 많은 그래인이 뭉쳐서 하나의 긴 선을 이루는 것이라 할 수 있다. 각 나노섬유의 내부는 나노기공을 띠고 있어 가스의 출입이 쉽게 이루어질 수 있다. 따라서, 나노섬유 기반 가스센서는 박막에서의 나노그래인과, 나노선에서의 일차원적인 전자수송, 그리고 나노포러스한 구조체의 장점을 모두 갖춘 소재라 할 수 있다.

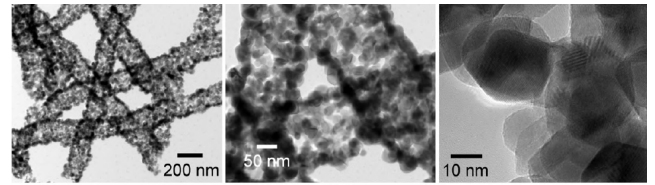


그림 7. 전기방사를 이용한 나노기공의 SnO<sub>2</sub> 나노튜브의 제조.<sup>8</sup>

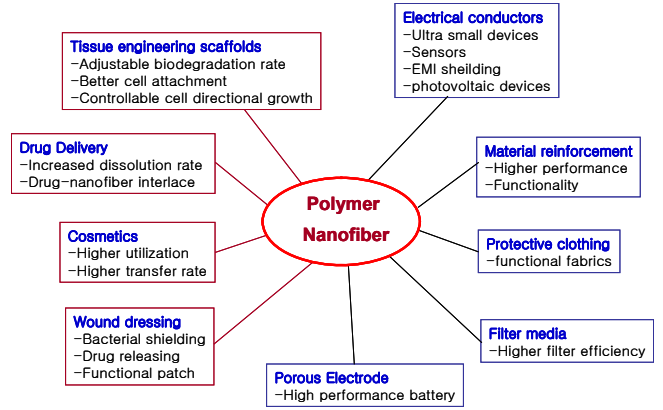


그림 8. 나노섬유의 응용 범위.

전기방사 나노섬유의 연구가 국내 연구진에 의해서 활발히 진행되고 있는 만큼, 가스센서에서도 선두적인 결과들이 나오고 있다. KIST의 김일두 박사 연구팀에서는 TiO<sub>2</sub> 나노섬유를 이용하여 처음으로 전기방사를 통한 가스센서를 제조한 후에(그림 5),<sup>6</sup> 전기방사된 SnO<sub>2</sub>에 Pd를 도핑하여 가스센서를 제조하였다(그림 6).<sup>7</sup> 실험적으로는 poly(vinyl acetate) (PVAc)와 SnO<sub>2</sub> 전구체, 그리고 PdCl<sub>2</sub>의 공용액을 comb 구조의 전극 위에 받은 후에 전기방사한 후, 열처리를 통해 나노그래인으로 구성된 나노포러스 SnO<sub>2</sub> 나노섬유를 제조하였다. 이렇게 제조된 가스센서는 ppb 수준의 감도를 보여주었고, 응답속도 또한 기존의 가스센서에 비해 크게 개선되었다. 고려대의 이종훈 교수 연구실에서는 poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) 고분자와 SnCl<sub>2</sub>(2H<sub>2</sub>O) 용액을 전기방사한 후, 열처리를 통해 SnO<sub>2</sub> 나노 그래인으로 구성된 나노튜브를 제조하였다.<sup>8</sup> 제조과정에서 PdCl<sub>2</sub>와 같은 촉매 전구체를 넣어주어 센서의 감도를 크게 향상시킬 수 있었다(그림 7). 이러한 튜브형태의 구조는 가스의 입출을 훨씬 빠르게 해줄 수 있기 때문에 센서의 응답속도를 크게 향상시킬 수 있었다. 연구팀에서는 도핑된 Pd의 양과 온도에 따라 여러 가스에 대한 선택성을 부여할 수 있다는 것을 잘 보여주었다.

현재 세라믹 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조는 많은 그룹에서 진행되고 있으며, 빠르게 성능(감도, 선택성, 안정성)이 개선되고 있다. 다만, 위에서 제시된 두 예에서처럼 나노섬유를 이용한 가스센서가 전극에 직접 받아서 사용하는 경우, 소자간에 일관된 특성을 보장할 수 없으므로 페이스트 타입의 제조에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

#### 4. 결론

나노섬유를 이용한 전자소제의 개발은 현재까지는 생소한 분야라 할 수 있다. 역으로 생각하면, 그렇기에 더욱 연구의 가치가 있을 수 있다

고 본다. 최근 소자의 소형화로 소자의 전체적인 성능이 소재의 특성에 절대적으로 의존하는 경우가 많아지고 있다. 그만큼, 소재의 개발에 대한 수요가 커지고 있는 추세이고, 나노소재에 대한 기대 또한 갈수록 증가하고 있다. 그런데, 많은 나노소재의 실제적인 응용이 재료의 대량생산에서 문제가 발생한다는 점을 고려해 보면, 대량생산이 이미 검증된 전기방사는 산업화 측면에서 유리한 소재 생산방법이라 할 수 있다. 전기방사를 통한 나노섬유는 **그림 8**에 표시된 바와 같이 아주 넓은 영역에서 산업화가 이루어지고 있거나 근접해 있다. 여기에 머지않아 가스 센서와 전자소자로의 응용이 추가될 수 있기를 기대해본다.

### 참고문헌

1. S. Lee, G. D. Moon, and U. Jeong, *J. Mater. Chem.*, **19**, 743 (2009).
2. S. W. Lee, H. J. Lee, J. H. Choi, W. G. Koh, J. M. Myoung, J. H. Hur, J. J. Park, J. H. Cho, and U. Jeong, *Nano Lett.*, **10**, 347 (2010).
3. J.-H. Choi, S. W. Lee, J. P. Kar, S. Das, J. Jeon, U. Jeong, T. I Lee, and J.-M. Myoung, *J. Mater. Chem.*, **20**, 7393 (2010).
4. M. Okamoto, T. Fujigaya, and N. Nakashima, *Small*, **5**, 735 (2009).
5. A. Kolmakov, D. O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer, and M. Moskovits, *Nano Lett.*, **5**, 667 (2005).
6. I. D. Kim, A. Rothschild, B. H. Lee, D. Y. Kim, S. M. Jo, and H. L. Tuller, *Nano Lett.*, **6**, 2009 (2006).
7. D.-J. Yang, I. Kamienchick, D. Y. Youn, A. Rothschild, and I.-D. Kim, *Adv. Func. Mater.*, in press (2010).
8. J.-K. Choi, I.-S. Hwang, S.-J. Kim, J.-S. Park, S.-S. Park, U. Jeong, Y. C. Kang, and J.-H. Lee, *Sens. Actuators B*, **150**, 191 (2010).